



Doctoral Thesis

X-ray scattering studies of complex liquids in nanometer-sized containers

Author(s):

Keymeulen, Heilke

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005173996> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 16472

X-Ray Scattering Studies of Complex Liquids in Nanometer-Sized Containers

A B H A N D L U N G
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HEILKE KEYMEULEN

DIPL. ING. UNIV. GENT

geboren am 15. Dezember 1977

von Belgien

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. J. Friso van der Veen, Referent

Prof. Dr. Nick Spencer, Korreferent

Prof. Dr. Wim H. de Jeu, Korreferent

2006

Summary

Liquids on surfaces are interesting both from a fundamental and an applied scientific point of view. The density profile of a liquid layer near a solid surface changes with respect to the bulk liquid. An oscillatory behavior has been predicted theoretically and also has been observed. Theories have been also proposed for a liquid confined between *two surfaces*. Experimental evidence of the influence of the two walls on the structure of the liquid is scarce. This thesis reports on several studies to test the theories experimentally. The method of choice to reveal the density profile of the confined liquid is X-ray diffraction.

The main challenge that experimentalists studying confined liquids are confronted with, is the design of a small-sized chamber for containment of the liquid, which can be penetrated from outside so as to observe the structural properties of the liquid film inside. Previously, X rays have been used to investigate single solid-liquid interfaces. Their wavelength (in the order of one Ångström) and high fluxes, available at synchrotron radiation sources, enable the determination of the structure of such interfaces with atomic resolution. For the same reasons X rays are optimal for investigating confined liquids.

There are several ways to confine the liquid. Some years ago M.J. Zwanenburg et al. were successful in measuring the density profile of a liquid confined between two parallel plates. The gap distance between the plates was measured with an optical technique. The liquid was a colloidal solution with a particle size of hundred nanometer. The next step is to study smaller particles in smaller gaps. Then the parallel plates are not convenient, since it becomes too difficult to position the plates in a parallel way at a constant gap size. A solution is to confine the liquid in the contact region between two crossed cylindrical surfaces (which typically has a diameter of fifty to hundred micrometer). Alignment of two curved surfaces is much easier than alignment of two parallel plates. Optical techniques can still be used to measure the local gap distance. When the surfaces are mounted on springs, it becomes also possible to measure the surface forces between the confining surfaces and the confined liquid. Such a device is called a surface force apparatus (SFA). With the SFA it is possible to attain gap distances down to a few Ångström in a controlled way. Of course, at such small distances the roughness of the surfaces plays an important role. This can be suppressed by employing mica surfaces. Mica has the property to be atomically smooth after cleavage. Our idea was to combine the SFA technique with X-ray scattering techniques. The X-ray surface force apparatus (XSFA) is the subject of Chapter 2. Basically, there are two ways of hitting the liquid layer with X rays: they can pass in a near-perpendicular transmission geometry or in a reflectivity geometry. We chose for the latter setup, because the momentum transfer is then parallel to the direction of confinement, the direction in which the liquid's density profile is expected to change due to confinement. In a first experiment X-ray diffraction from a *dry* contact between the crossed cylinders (without any liquid) was investigated. The X-ray beam was reflected at the lower cylinder, while propagating through the upper one.

The Fraunhofer fringes in the far-field regime were detected. This experiment showed that several problems had to be solved to be able to study liquids confined within this kind of geometry: (a) Since the number of photons scattered from a liquid in the confinement cell will be very low (the volume of the confinement cell is in the order of one tenth of a picoliter), it is important to reduce scattering from and absorption by any material in the X-ray path as much as possible. (b) Absorption of the X rays by the upper surface limits reflection of the beam to angles smaller than approximately the critical angle θ_c , which is of the order of 0.2° . This means that the structure can only be resolved with low resolution. The first problem, unwanted scattering from the container surrounding the liquid, has been limited to a minimum by re-designing the crossed-cylinder geometry in such a way that all material the X rays had to pass through has been removed, except for the mica surfaces of course, since these are necessary to confine the liquid. The mica surfaces are *freestanding* in air, but their stiffness still allows for putting a droplet of liquid in between. The second problem, the one of limited resolution, was thereby solved at the same time. Reflection of the X rays was now possible up to 10° . In addition, the help of a linear focusing lens (a Fresnel zone plate), which focuses the X rays onto the confined liquid layer, was helpful in increasing the photon count rate. The XSFA has been used to study ordering in a confined film of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS, a liquid consisting of spherical molecules having a diameter of eight Ångström). X-ray reflectivity measurements have been performed. We could reach a spatial resolution of approximately one nanometer, but ordering in the liquid was not observed due to radiation damage in the CH-groups of OMCTS. Similar experiments under improved conditions concerning the stability of the liquid film are planned.

With the emergence of nanotechnology new possibilities arose to design confinement devices. Lithography is a means to fabricate novel arrangements of nanoscale structures, which can be made with high precision. Instead of having only one gap filled with liquid, which causes the scattered signal to be very low, we had the idea to use arrays of identical interfaces/gaps arranged as a periodical grating. In this way, the active liquid volume is considerably larger and therefore the X-ray signal increases. This idea is the subject of Chapter 4. In Chapter 3 the theory of X-ray diffraction from such gratings is elucidated. The difference between kinematical and dynamical scattering is of importance to explain the experimental results and is therefore given special emphasis. The cavities are etched in silicon and the liquid is brought into the cavities through microfluidic channels. Another important advantage is that the periodic repetition of the unit cell under investigation gives diffraction peaks instead of a diffuse signal and thus facilitates the determination of the refractive index distribution inside the microcavities. We were able to confine a microemulsion of micelles with a size of thirty nanometer in gratings with periods in the range of $0.5\text{-}1.25\ \mu\text{m}$ and variable structure widths. The refractive index of the liquid shows a clear oscillatory behavior at the Si walls. In Chapter 4 we also report on the X-ray diffraction from polymethylmethacrylate (PMMA) gratings made by X-ray interference lithography (XIL). These gratings have a much smaller period (approximately hundred nanometer). Therefore, they are interesting for the confinement of *molecular* liquids. We have only carried through a pre-study of the empty grating, without liquid. In the future we also plan to investigate gratings filled with a liquid.

Chapter 5 is a by-product of our studies on confined liquids. Instead of employing two plates for the confinement of a liquid, one can also use them as a waveguide for X rays. If

the waveguide is tapered it has the property to focus the X rays. We address the question what is the smallest spot size X rays can be focused to.

In Appendix B we make an excursion to polymer physics. The PMMA gratings from Chapter 4 show an interesting polymer phase transition at the glass transition temperature. The glass transition temperature is the temperature at which the polymer chains of the PMMA become mobile. We study how the grating structures disappear as a function of temperature. This gives important information about the glass transition process.

Zusammenfassung

Flüssigkeiten an Oberflächen sind sowohl aus einem fundamentalen wie auch aus einem angewandten Gesichtspunkt betrachtet sehr interessant. Das Dichteprofil einer Flüssigkeit in der Nähe einer festen Oberfläche verändert sich in Abhängigkeit von dem Volumen der Flüssigkeit. Ein oszillatorisches Verhalten ist von der Theorie vorausgesagt und auch experimentell gemessen worden. Es wurden auch bereits Theorien für eine, zwischen *zwei Oberflächen* eingeschlossene Flüssigkeit vorgeschlagen, jedoch sind experimentelle Aussagen über den Einfluss zweier Wände auf die Struktur der Flüssigkeit kaum vorhanden. Diese Dissertation befasst sich mit experimentellen Studien, um diese Theorien zu überprüfen. Die gewählte Methode zur Bestimmung des Dichteprofiles der eingeschlossenen Flüssigkeit ist die Röntgenbeugung.

Die grösste Herausforderung für die Experimentatoren, wenn sie eingeschlossene Flüssigkeiten untersuchen, ist der Entwurf einer kleinen Kammer, die von aussen von der Röntgenstrahlung durchgedrungen werden kann, um die strukturellen Eigenschaften des flüssigen Films in der Kammer zu untersuchen. Bisher wurde Röntgenstrahlung zur Erforschung einzelner fest/flüssige Grenzübergänge verwendet. Ihre Wellenlänge (in der Grössenordnung von einem Ångström) und ihre hohe Intensität (verfügbar durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung) machen die Bestimmung der Struktur dieser Grenzübergänge mit atomarer Auflösung möglich. Aus diesem Grunde sind Röntgenstrahlen optimal für die Untersuchung eingeschlossener Flüssigkeiten.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Flüssigkeiten einzuschliessen. Vor einigen Jahre konnten M.J. Zwanenburg et al. erfolgreich das Dichteprofil einer, zwischen zwei parallelen Platten eingeschlossenen, Flüssigkeit messen. Die Distanz zwischen den Platten konnte zusätzlich mit einer optischen Methode bestimmt werden. Die Flüssigkeit war in ihrem Fall eine kolloidale Suspension mit einer Partikelgrösse von hundert Nanometern. Der nächste Schritt ist die Untersuchung kleinerer Partikel in dementsprechend kleineren Spalten. Dafür ist eine Anordnung einzelner paralleler Platten nicht geeignet, da es sich als zu schwierig herausstellte, die Platten parallel und auf eine konstante Distanz zu justieren. Eine Lösung dieses Problems besteht darin, die Flüssigkeit in der Kontaktregion von zwei gekreuzten, zylinderförmigen Oberflächen einzuschliessen. Typischerweise ergibt sich für die Kontaktregion dann ein Durchmesser von fünfzig bis hundert Mikrometern. Die Justage zweier gebogener Oberflächen ist einfacher als die Justage von zwei Platten. Optische Verfahren können immer noch zum Messen der lokalen Spaltdistanz angewendet werden. Wenn die Oberflächen auf einer Feder montiert sind, ist es auch möglich die Kräfte zwischen den Oberflächen und der Flüssigkeit zu messen. Ein solches Gerät wird ein "surface force apparatus" (SFA) genannt. Mit dem SFA ist es möglich, auf kontrollierte Weise Spalten von nur einigen Ångström einzustellen. Bei solch kleinen Distanzen spielt die Rauigkeit der Oberflächen eine grosse Rolle. Diese kann durch die Anwendung von Oberflächen aus Glim-

mer unterdrückt werden. Glimmer hat die Eigenschaft, auf atomarer Skala glatt zu sein. Unsere Idee bestand darin, das SFA Verfahren mit der Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung zu kombinieren. Der "X-ray surface force apparatus" (XSFA) ist das Thema von Kapitel 2. Im Wesentlichen gibt es zwei Möglichkeiten, die Röntgenstrahlen auf die Flüssigkeitsschicht treffen zu lassen: Die Röntgenstrahlen können entweder in einer nahezu senkrechten Transmissionsgeometrie durch die Flüssigkeit hindurchgehen oder in einer Reflektivitätsgeometrie vom Film reflektiert werden. Wir haben uns für die letztere Geometrie entschieden, weil in diesem Fall der Impulsübertrag parallel zu der Richtung des Flüssigkeitseinschlusses ist, in der eine Veränderung des Dichteprofiles der Flüssigkeit zu erwarten ist. In einem ersten Experiment wird Röntgenbeugung von einem *trockenen* Kontakt zwischen den gekreuzten Zylindern (ohne Flüssigkeit) untersucht. Der Röntgenstrahl wird vom unteren Zylinder reflektiert, während der Obere durchstrahlt wird. So wird das Fraunhofer Beugungsmuster im Fernfeld aufgenommen. Dieses Experiment hat gezeigt, dass verschiedene Probleme gelöst werden sollten, bevor eingeschlossene Flüssigkeiten in dieser Geometrie untersucht werden können: (a) Weil die Anzahl der von der in der Einschlusszelle eingeschlossenen Flüssigkeit gestreuten Photonen sehr klein ist (das Volumen der Zelle ist in der Größenordnung von einigen Zehntel Picolitern), ist es wichtig, die Streuung und Absorption von anderen Materialien im Röntgenstrahl so weit wie möglich zu reduzieren. (b) Die Absorption der Röntgenstrahlung an der oberen Oberfläche beschränkt die Reflexion vom Strahl auf Winkel kleiner als dem kritischen Winkel (ungefähr 0.2°). Dies bedeutet, dass die Struktur nur mit geringer Auflösung gemessen werden kann. Das erste Problem, nämlich die unerwünschte Streuung vom Gefäss, das die Flüssigkeit umgibt, ist durch den Neuentwurf einer gekreuzten Zylinder-Geometrie auf ein Minimum beschränkt worden. Alles Material, welches die Röntgenstrahlung durchqueren hätte müssen, ist bis auf den Glimmer, der die Oberflächen zum Einschliessen der Flüssigkeit bildet, entfernt worden. Die Glimmeroberflächen befinden sich also *freischwebend* in der Luft, aber ihre Steifheit erlaubt trotzdem noch den Einschluss eines Flüssigkeitstropfens. Das zweite Problem, nämlich die begrenzte Auflösung, war damit auch gelöst worden. Die Reflexion des Röntgenstrahls ist nun bis zu einem Winkel von zehn Grad möglich geworden. Ausserdem konnte eine linear fokussierende Linse (eine Fresnelsche Zonenplatte) zur Erhöhung der Photonenzählrate benutzt werden. Der XSFA ist zur Untersuchung der Ordnung in einem eingeschlossenen Film aus Octamethylcyclotetrasiloxan eingesetzt worden (die Flüssigkeit OMCTS besteht aus sphärischen Molekülen mit einem Durchmesser von acht Ångström). Obwohl Röntgenreflektivitätsmessungen ausgeführt werden konnten, wurde eine Ordnung der Flüssigkeitsmoleküle nicht nachgewiesen, da Strahlungsschaden in den CH-Gruppen von OMCTS dies verhinderte. Ähnliche Experimente sind nun unter verbesserten Bedingungen hinsichtlich der Stabilität des flüssigen Films geplant.

Mit der Verfügbarkeit der Nanotechnologie ergaben sich neue Möglichkeiten zum Entwerfen von Gefässen für den Einschluss von Flüssigkeiten. Die Lithographie ist ein Mittel zur Herstellung neuer Anordnungen von Strukturen, die mit hoher Präzision auf der Nanometerskala gefertigt werden können. Anstatt nur einen Spalt mit Flüssigkeit zu füllen, was ein niedriges Streuungssignal zur Folge hat, verfolgten wir die Idee, eine Reihe identischer Grenzflächen und Spalte, also ein periodisches Gitter, anzuwenden. So ist das aktive Volumen viel grösser, und deshalb nimmt das Röntgensignal zu. Diese Idee ist das Thema von Kapitel 4. Im Kapitel 3 wird die Theorie der Röntgenbeugung an solchen Gitterstrukturen entwickelt.

Der Unterschied zwischen kinematischer und dynamischer Streuung ist hier von Bedeutung für die Erklärung der experimentellen Daten und wird deshalb besonders herausgestellt. Die Gitter sind in Silizium geätzt und die Flüssigkeit wird durch Mikroflüssigkeitskanäle in die Hohlräume transportiert. Ein anderer wichtiger Vorteil ist, dass die periodische Wiederholung der Elementarzelle zur Folge hat, dass das Röntgensignal aus Beugungsspitzen statt aus einem diffusen Signal besteht.

Deswegen wird die Bestimmung des Dichteprofiles in den Mikrohöhlräumen einfacher. Wir konnten eine Mikroemulsion von Mizellen einer Grösse von 30 Nanometern in Gittern mit einer Periode im Bereich 0.5–1.25 Mikrometer und unterschiedlichen Strukturbreiten einschliessen. Das Dichteprofil der Flüssigkeit zeigt ein deutliches oszillatorisches Verhalten an den Si Wänden. In Kapitel 4 berichten wir von Röntgenbeugungsexperimenten an PMMA Gittern, die mit der “X-ray-interference-lithography” Methode hergestellt sind. Da diese Gitter eine viel kleinere Periode (ungefähr hundert Nanometer) haben sind sie interessant, um *molekulare* Flüssigkeiten einzuschliessen. Es wurde bisher eine Voruntersuchung vom leeren Gitter, ohne Flüssigkeit, durchgeführt. In der Zukunft planen wir auch die Erforschung von Gittern gefüllt mit einer Flüssigkeit.

Kapitel 5 ist ein Nebenprodukt unserer Untersuchungen eingeschlossener Flüssigkeiten. Zusätzlich zu der Anwendung zweier Platten zum Einschluss einer Flüssigkeit, können diese Platten wie ein Wellenleiter für Röntgenstrahlung benutzt werden. Wenn dieser Wellenleiter keilförmig ist, hat er die Eigenschaft, die Röntgenstrahlung zu fokussieren. Wir widmen uns der Frage, welche die kleinste Fleckgrösse sei, in den die Röntgenstrahlen fokussiert werden können.

In Appendix B behandeln wir einen Aspekt der Polymerphysik. Die PMMA Gitter in Kapitel 4 zeigen einen interessanten Phasenübergang bei der Glassübergangstemperatur. Die Glassübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der die Polymerketten in PMMA mobil werden. Wir untersuchen, wie die Gitterstrukturen als Funktion der Temperatur verschwinden. Dies ergibt wichtige Information über den Prozess des Glassübergangs.